

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1986-336150 [51] WPIX  
DNC C1986-145894  
TI Mfr. of polymer with high water absorption properties - by grafting polymer of high water absorption with olefinic unsatd silane coupling agent in presence of water.  
DC A14 A96 C03 D21 E11  
PA (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD  
CYC 1  
PI JP 61252212 A 19861110 (198651)\* <--  
JP 05019563 B 19930317 (199314) 8p  
ADT JP 61252212 A JP 1985-77697 19850412; JP 05019563 B JP 1985-77697 19850412  
FDT JP 05019563 B Based on JP 61252212  
PRAI JP 1985-77697 19850412  
AN 1986-336150 [51] WPIX  
AB JP 61252212 A UPAB: 19930922  
A mfg. of a polymer comprises grafting a polymer with high water absorption, contg. carboxyl and/or carboxylate groups at a constituent of a polymer or copolymer with an olefinic unsatd. silane coupling agent of formula  $RR'SiY_2$  (I) in the presence of water. In formula, R is an olefinic unsatd. hydrocarbon gp. or hydrocarbonoxy gp., Y is a hydrolysable organic gp. and R' is R or Y.  
USE/ADVANTAGE - Water insol. polymer with high strength after gelation is capable of absorbing a large amt. of water in a short time. The polymer is useful for sanitary and agricultural prods. i.e. a paper diaper, etc.

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-252212

⑬ Int.Cl.  
C 08 F 265/02  
265/06識別記号 厅内整理番号  
6681-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月10日

審査請求 未請求 発明の概 1 (全 8 頁)

## ⑮ 発明の名称 高吸水性ポリマーの製造方法

⑯ 特願 昭60-77697

⑰ 出願 昭60(1985)4月12日

⑱ 発明者 伊藤 喜一 四日市市東郷町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所内

⑲ 発明者 芝野 純 四日市市東郷町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所内

⑳ 出願人 三菱油化株式会社 京都市千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代理人 弁理士 長谷 正久

## 明細書

## 1. 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) カルボキシル基又は/及びカルボキシレート基を置合体又は共置合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマーを、水の存在下で一般式

RR'SIY<sub>2</sub>

(式中、Rはオレフィン性不飽和炭化水素基又はハイドロカーボンオキシ基を示し、Yは加水分解性有機基を示し、R'は基R又はYを示す。)で表わされるオレフィン性不飽和シランカップリング剤で、グラフト化処理することを特徴とする高吸水性ポリマーの製造方法。

(2) 高吸水性ポリマーが(メタ)アクリル酸又は/及び(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩を置合体または共置合体の構成成分として含有するポリマーである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、吸水速度が大きく且つ吸水ゲル強度の高い高吸水性ポリマーの製造方法に関するものである。

## (速効上の利用分野)

本発明の製造方法によつて得られるポリマーは、多量の水を短時間で吸収して膨潤するが、水に不溶性であり且つ膨潤ポリマーのゲル強度が高いため、各組の吸水性基又は吸水して膨潤した状態で使用する各組の材料等の製造に有利に使用することが出来る。

## (従来技術)

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として生産用ナップラン、紙オシメ等を始めとする各組の衛生材料及び各組の農業用材料等に使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が自重の10~80倍程度に過ぎないので、多量の水を吸収した時は保持せしめるためには、多量の材料が必要であり、容しく过高になるばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を分離する等の欠点があつた。

この種の吸水材料の上記久直するものとして、近年、高吸水性の種々高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体（特公昭53-46198号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-80976号公報等）、水溶性高分子の架橋物（特公昭43-234408号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー（特公昭54-30710号公報等）、等が提案された。

しかしながら、これらの高吸水性高分子材料も吸水能が低かつたり、たとえ吸水能が高くても吸水速度が遅く、被吸収体と接触した時、いわゆる“ままと”が生成して効率良く吸収されず、所要の量を吸水する為には長時間を必要とする。従つて、特に生産用ナップサン、紙オシメ等の様に一度に多量の被吸収体を吸収し、且つ瞬間吸水能を必要とする用途には不向きであり、多くの問題点を抱いていた。

一般的に、親水性重合体の水への分散性および溶解性または吸水速度を向上させるには、重合体

度が特徴向上した高吸水性ポリマーの製造方法を提供せんとするものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

##### （発明の構成）

本発明者は、前記の問題点を解決する目的で種々研究を重ねた結果、カルボキシル基又は/及びカルボキシレート基を重合体又は共重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマーを水の存在下で一般式



（式中、Rはオレフィン性不飽和炭化水素基又はハイドロカーボンオキシ基を示し、Yは加水分解性有機基を示し、R'は基R又はYを示す。）で表わされるオレフィン性不飽和シランカソブリシング剤で、グラフト化処理することにより、特に吸水速度の著しく大きい高吸水性ポリマーが簡単な処理方法にて得られることを見い出し、本発明を完成するに至つたのである。

##### （発明の具体的説明）

本発明の製造方法に用いられる高吸水性ポリマー

表面を凍水化する方法が知られている。即ち、ソルビタンセノステアレート等の界面活性剤、非揮発性炭化水素及びステアリン酸カルシウム等を粉末状の親水性重合体に混合することにより、水への分散性改善が図られた。しかしながら、この方法を高吸水性ポリマーに適用してもごく初期においては水への分散性が改善されるものの、吸水速度が遅いため、これが改善されなければ吸水過程においていわゆる“ままと”が生成し、十分な効果は発揮されない。

高吸水性ポリマーの吸水速度を速める他の方法としては、架橋密度を高くして、ポリマーの親水性を低下させる方法がある。しかしながらこの方法を実施すれば、吸水速度はやや向上されるが、それとても顕著な効果はなく、この場合、吸水能が著しく低下し、高吸水性ポリマー本体の性能が損われるので好ましい方法とは云い難い。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は前記のような高吸水性材料における問題点、即ち、吸水速度及びゲル強度、特に吸水速

度が特徴向上した高吸水性ポリマーの製造方法を提供せんとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

（発明の構成）

本発明者は、前記の問題点を解決する目的で種々研究を重ねた結果、カルボキシル基又は/及びカルボキシレート基を重合体又は共重合体の構成成分として含有する高吸水性ポリマーを水の存在下で一般式

RR'SIY<sub>2</sub>

（式中、Rはオレフィン性不飽和炭化水素基又はハイドロカーボンオキシ基を示し、Yは加水分解性有機基を示し、R'は基R又はYを示す。）で表わされるオレフィン性不飽和シランカソブリシング剤で、グラフト化処理することにより、特に吸水速度の著しく大きい高吸水性ポリマーが簡単な処理方法にて得られることを見い出し、本発明を完成するに至つたのである。

（発明の具体的説明）

本発明の製造方法に用いられる高吸水性ポリマー

一としては、重合体又は共重合体の構成成分としてカルボキシル基又は/及びカルボキシレート基を含有するものであればいかなるものも使用することが出来、重合体の種類及び重合方法は問わない。これら高吸水性ポリマーの例としては、例えばアクリル酸（塩）重合体、メタクリル酸（塩）重合体、アクリル酸（塩）/メタクリル酸（塩）共重合体、澱粉/アクリル酸（塩）グラフト共重合体、澱粉/アクリル酸エナルグラフト共重合体のケン化物、澱粉/メタクリル酸メチルグラフト共重合体のケン化物、メタクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体のケン化物、澱粉/アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、澱粉/アクリルアミドグラフト共重合体のケン化物、澱粉/アクリロニトリル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物、澱粉/アクリロニトリル/ビニルスルホン酸グラフト共重合体のケン化物の各種物、アクリル酸で架橋されたポリエチレンオキシド、ナト

リウムカルボキシメチルセルローズの架橋物など  
が挙げられる。また、アクリル酸(塩)、又はメ  
タクリル酸(塩)にマレイン酸(塩)、イタコン  
酸(塩)、アクリルアミド、2-アクリルアミド  
-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)  
アクリロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシ  
エチル(メタ)アクリレート等のコモノマーを生  
成した吸水性ポリマーの性能を低下させない範囲  
で共重合せしめた共重合体も、本発明の方法に使  
用し得る。

これら高吸水性ポリマーのカルボキシレート基  
の組合せとしては、アルカリ金属塩、アルカル士  
回金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等が挙げ  
られるが、中でもアルカリ金属塩が好適である。

また、これら高吸水性ポリマーを製造するに當  
つての架橋化方法の具体的な例を上げれば、例え  
ばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)  
エチレンクリコールジ(メタ)アクリレート等の  
ジビニル化合物で共重合せしめる方法、(ポリ)  
エチレンクリコールジグリジルエーテル等のポ

ジである。

Yは加水分解性有機基を示し、例えばメトキシ  
基、エトキシ基、ブトキシ基等のようなアルコキ  
シ基、ホルミロキシ基、アセトキシ基またはブロ  
ピオノキシ基のようなアシロキシ基、-ON=C  
(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-ON=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>のようなカヤシム  
基又は-NHCH<sub>3</sub>、-NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、及び-NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
のようなアルキルアミノ基、及びアリールアミノ  
基等がある。また、R'は若R又は若Yである。

上記の複数のシランカップリング剤のうちで、2  
個の加水分解性有機基を含有するものが好適であ  
り、具体的には、例えばビニルトリメトキシシラン、  
ビニルトリエトキシシラン及びアーメタクリ  
ロキシプロピルトリメトキシシランが好適である。  
これらシランカップリング剤の使用量は、用いる  
高吸水性ポリマーの組成やグラフト化度、存在せ  
しめる水の量、不活性溶媒の組成及び量によつて  
も若干変化するが一般的には高吸水性ポリマ  
ー100重量部に対して0.001~50重量部、  
好適しくは0.2~10重量部である。0.001以

リグリシンルエーテル塩、ロイヒドリン等  
のハロエポキシ化合物、グリタールアルデヒド、  
グリオキザール等のポリアルデヒド塩、エテレン  
グリコール、グリセリン等のポリオール類及びエ  
チレンジアミン等のポリアミン類等で高吸水性ポ  
リマー中の官能基、例えばカルボキシル基又はカ  
ルボキシレート基と反応し、多官能性化合物で  
反応せしめ架橋せしめる方法、その他立合過剰で  
既似架橋や分子鎖の高濃度からなりによる自己架  
橋が挙げられる。

本発明の製造方法で用いられるシランカップリ  
ング剤は、一般式 R'R'SIY<sub>2</sub> で表わされるが、  
ここでRはオレフィン性不飽和炭化水素基又はア  
ルキルオキシ基、アルキル基、アルコキシ基を有する  
炭化水素基を指すハイドロカーボンオキシ基を示  
す。このような基の例としては、ビニル基、アリ  
ル基、ブチエニル基、シクロヘキセニル基、シクロ  
ヘンタジエニル基、アクリロキシプロピル基、メ  
タアクリロキシプロピル基等がある。この中でも  
特にビニル基、メタアクリロキシプロピル基が好

適である。

Yは加水分解性有機基を示し、例えばメトキシ  
基、エトキシ基、ブトキシ基等のようなアルコキ  
シ基、ホルミロキシ基、アセトキシ基またはブロ  
ピオノキシ基のようなアシロキシ基、-ON=C  
(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-ON=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ののようなカヤシム  
基又は-NHCH<sub>3</sub>、-NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、及び-NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  
のようなアルキルアミノ基、及びアリールアミノ  
基等がある。また、R'は若R又は若Yである。

本発明に用いられる前記高吸水性ポリマーを上  
記シランカップリング剤でグラフト化処理する方  
法としては、従来から知られているいかなる方法  
でもよく、例えば放射線、電子線、紫外線などを  
照射する方法、第二セリウム塩、過硫酸カリウム  
や過硫酸アンモニウム等の過酸化塩、過酸化水素、  
過酸化ベンゾイル、過酸化タクロイル、クメシヒ  
ドロペーオキシド、ヒープタルペーオキシド等の  
有機過酸化物、アゾイソブチロエトリル、ジメチ  
ルアジジイソブチレート等のアゾ化合物等を用い  
る方法等高吸水性ポリマー中に過酸化タカルを発  
生せしめるものであればいかなる方法でも良い。  
これらの中でも特に過酸化水素、過酸化ベンゾイ  
ル等の有機過酸化物が好適に用いられる。

これらの過酸化タカル発生剤の使用量は、使用  
する高吸水性ポリマーの組成、反応温度レベル等

により若干異なるが、的には高吸水性ポリマー 100 重量部に対して 0.005 ~ 5 重量部、好ましくは 0.02 ~ 2 重量部である。使用量が 0.005 重量部以下では効果的なグラフト化が起こり難く、5 重量部以上では既立つ効果も認められず、コスト的にも有利ではない。

前記の様なシランカップリング剤を高吸水性ポリマーにグラフト化せしめるに当つての具体的な実施態様の例を述べるとすれば、例えば乾燥高吸水性ポリマー中にシランカップリング剤と上記過酸ラジカル発生剤及び水との混合物を添加せしめ加熱するか、或いは乾燥した高吸水性ポリマーをメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ローベンタン、ルーヘキサン、ルーヘブタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド等のハログン化炭化水素類、等々の不活性溶

0.5 ~ 300 重量部が適当である。水の量が 0.5 重量部以下では高吸水性ポリマーはほど非膨潤状態となり、シランカップリング剤とのグラフト化及びシラノール結合反応が進み難くなり、長い反応時間を必要とする為、工業的には不利である。一方、水の量が 300 重量部以上では、得られる高吸水性ポリマーのグル抜度は改良されるものの、吸水速度向上にはあまり効果的とならず、吸水速度向上の為には多量のシランカップリング剤が必要として、その結果吸水能が著しく低下するので好ましくはない。

本発明で反応処理するに当り具体例で示した前記不活性溶媒を使用する場合は、高吸水性ポリマーに対して何等の影響を及ぼさない溶媒のことであることは勿論であり、単独または 2 種以上を混合しても使用出来る。その使用量は用いる高吸水性ポリマーや不活性溶媒の種類によつても異なるが、一般的には高吸水性ポリマー 100 重量部に対して 10 ~ 5000 重量部、好ましくは 50 ~ 500 重量部で使用すると好結果が得られる。不

活性溶媒の量が少い程容積効率が良いが、高吸水性ポリマーの分散性が悪くなり反応処理が進みにくくなる。一方、不活性溶媒の量が多いと分散し易く反応処理が進み易くなるが、容積効率が悪く、コスト高となつて工業的にはあまり得策ではない。従つて、本発明で反応処理するに当り、好ましくは前記不活性溶媒を上記濃度範囲内に存在せしめ、反応処理することが好ましい形態として極めることが出来る。

また、本発明ではシランカップリング剤と共に前記の様なシラノール結合触媒を添加せしめることにより、より吸水速度の大きいポリマーが得られるが、この場合、シラノール結合触媒の添加量は一般的にシランカップリング剤 100 重量部に対して 0.1 ~ 500 重量部、好ましくは 1 ~ 2 重量部である。0.1 重量以下ではその効果は少く、また、500 重量部以上では効果を更に上げる程の効果もなく、工業的にコスト高となつてあまり意味がない。

本発明で反応処理を円滑に行うための温度条件

としては、使用するシランカッティング剤の種類、不活性樹脂の種類及び量、存在する水の量、高吸水性ポリマーの粒度等によりやゝ異なるので一概には言えないが、通常80～180℃、好ましくは80～150℃で反応させるのが良い。

#### (発明の効果)

本発明の特徴は、処理方法が簡単であり、且つ吸水能を保持しつつ吸水率に拘束しやすい“ヌメ”を防止して吸水速度が著しく増大し、かつゲル粒度の大きいものが得られる点にある。

従つて、本発明の製法で得られるポリマーは、その優れた吸水性能、吸水速度を用いて、生産用ナップキン、紙オシメ等及びその他の生材料の製造に有利に使用できる。

また、その優れた吸水性能、ゲル粒度を利用して、最近注目される如になつてきた土地改良剤、保水剤等を始めとする園芸用または農業用の各種材料の製造にも使用することができる。

#### (発明の実施例)

以下実施例及び比較例を経て本発明を更に詳しく説明する。

$$\text{吸水能} (\text{g/g}) = \frac{\text{仕込み水} - \text{ろ過後水}}{\text{仕込み水} (\text{g})}$$

#### C 吸水速度

300mlのビーカーに高吸水性ポリマー約0.5gを含む水約200mlを充満し、これにポリマー約0.5gを充満して試験分を加え、所定時間(1分、3分、5分)を経て水切りする。所定時間後100mlメッシュフルイで水切り後、ろ過液を秤量し、Bに示した計算式で吸水量を求める。

実施例および比較例の結果は次の第1欄にまとめて示す。

#### 比較例-1

特開昭61-236685号公報実施例1に西づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、搅拌機、温湯槽を用い、温湯時、窒素ガス吸入口を付設した容積1Lの四つロ丸底フラスコに、シクロヘキサン375mlを入れ、ソルビタンモノステアレート4.9gを添加して溶解させたのち、窒素ガスを吹き込み、溶解液を排出した。

述する。

なお、これらの例に記載の純水吸水能、食塩水吸水能及び底水速度は下記の試験方法によつて測定した数値を指す。

#### A 純水吸水能

1Lのビーカーにポリマー約0.5g及び純水約1Lをそれぞれ秤量して入れて混合してから約40分間放置して水とポリマーを十分に膨潤させた。次いで100mlメッシュフルイで水切りをした後、そのろ過液を秤量し、下記式に従つて純水吸水能を算出する。

$$\text{純水吸水能} (\text{g/g}) = \frac{\text{仕込み水} - \text{ろ過後水}}{\text{仕込み水} (\text{g})}$$

#### B 食塩水吸水能

300mlのビーカーにポリマー約0.5g及び食塩0.5gを含む水約200mlをそれぞれ秤量して入れて混合してから、約80分間放置して、食塩水によつてポリマーを十分に膨潤させた。次いで100mlメッシュフルイで水切りをした後、そのろ過食塩水を秤量し、下記式に従つて食塩水

別に容積500mlのフラスコ中でアクリル酸75gを外部より吹きながらこれに水301mlに溶解した91.2gの弱性ソーダを加えてカルボキシル基の74.8gを中和した。この場合の水に対するモノマー濃度として3.0g/Lに相当する。次いでこれに過酸化カルリウム0.25gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹き込んで溶解液を追い出した。前記の四つロ丸底フラスコの内底部に、この500mlのフラスコの内容物を追加し、搅拌して分散させ、窒素ガスをバーリングさせながら、油浴に上りフラスコ内底を昇華させたところ、80℃附近に達してから内底が急激に上昇し、数十分後には75℃に達した。次いでその内底を60～68℃に保持し、搅拌しながら4時間反応させた。なお、搅拌は250 rpmで行つた。

4時間反応終了後搅拌を停止すると、固形ポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンターシリコンでシクロヘキサン相と容易に分離することができた。

分離した固形ポリマーを減圧乾燥機に移し、80

~80℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去した後、さらさらとした容易に粉碎できる粉を含む粉末ポリマーとして得られた。

## 比較例-2

特開昭54-30710号公報実施例-1に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、搅拌機、逆流冷却器、筒下斗、逆流ガス吸入管を付した800mlの四つロ丸底フラスコにシクロヘキサン28mlを振り、ソルビタンモノステアレート1.0gを溶か溶解した後、逆流ガスを吹き込んで溶液底部を追い出した。別に三角フラスコ中でアクリル酸3.0gを外部より挿しつつ水3.0mlに溶解した1.8.1gの95%有性ソーダでカルボキシル基の75%を中和した。水相中のモノマー濃度は4.3%となつた。ついで逆流酸カリウム0.1gを加えて溶解したのち逆流ガスを吹き込んで溶液内に存在する酸を除去した。三角フラスコの内容を上記四つロフラスコに加えて分散させ、僅かに逆流ガスを吸入しつつ油浴によりフラスコの内温を60~68℃に保たれつつ、8時間反応を行った。

後、昇温を行い、油浴の温度を58~60℃に保持して8時間反応を行つた。

生成した混合液を筒下斗で密閉脱気することにより、微顆粒状の逆流共合体を得た。

## 比較例-4

特開昭53-25886号公報実施例9に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、1.0gのトウモロコシデンプンを115mlの水とを搅拌機、逆流吸引込み管、筒下斗を備えた反応容器に仕込み、逆流気流下60℃にて1時間搅拌し、次いで30℃に冷却後、1.5gのアクリル酸、1.5gのアクリルアミド、0.15gのカルシウムオキシド及び共合体として0.18gの過酸化アンモニウム、0.015gの珪藻酸ナトリウムを添加し、40℃で3時間搅拌して共合せしめた。

反応液は引力性のある白色固体となつた。得られた白色固体を60~90℃にて筒下斗で密閉脱気し、粉碎し、粉末状とした。この粉末に5%水酸化ナトリウムの水/メタノール混合溶液(水対メタノール比1対5)14.8.8gを添加し、密閉下

保けた。反応系は搅拌を停止すると筒下斗内ポリマー粒子が容易に沈没分離する反応系となつた。即ち、シクロヘキサンを筒下斗に去し、残った筒下斗内ポリマー部分を80~88℃で筒下斗で脱気した。ポリマーは、さらさらとした容易に粉碎化しうる粉を含む粉末として得られた。

## 比較例-3

特開昭59-131608号公報実施例1に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、アクリル酸3.0gを100mlフラスコに振り、冷却しつつ搅拌下に22.0mlの有性ソーダ水溶液58.7gを筒下斗にて筒下斗中の加えを行つた後、逆流酸カリウム0.1gを加えし、搅拌を開始して筒下斗にて溶解した。

筒下斗内を逆流冷却した逆流冷却器付筒下斗フラスコにシクロヘキサン18.8.4gとHLB 8.8gのソルビタンモノラクリレート1.0gを仕込み、搅拌下筒下斗にて界面活性剤を溶解させたのち、前述のアクリル酸部分中加え水溶液を筒下斗に溶解せしめた。筒下斗内を筒下斗で充分に逆流した

1時間放置後60~90℃にて筒下斗で脱気し、粉碎したところ若干褐色を呈した粉末として得られた。

## 比較例-5

特開昭53-27455号公報実施例3に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、節酸ビニル80gとアクリル酸メチル40gに混合開始剤として過酸化ベンゾイル0.8gを加え、これを分散安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール3gを含む水300ml中に分散せしめ、68℃で6時間混合せしめた後、生成共合体を回過、乾燥した。

次いで前述共合体25gを800mlのメタノールに加え溶解し、40mlの有性ソーダ水溶液を58.1mlを添加して60℃で8時間ケン化した。反応終了後ケン化物はメタノールで洗浄した後脱気し、粉末状として得られた。

## 比較例-6

特開昭58-71907号公報実施例11に基づき高吸水性ポリマーを製造した。即ち、アクリル酸3.0gを脱イオン水9.24gに加え、更にヒ

れに中和剤として鉛度 8.5% の  
2-0.8% と、N,N'-メチレンビスアクリルアミド  
0.00832% を順次添加し、混合半體温度  
7.0 度以下のアクリル酸カリウム水溶液（中和度  
7.5%）を調整する。

上記で調整された水溶液を 7.0 度に保溫し、これに水 1.0% に 2,2'-アゾビス (2-アミジノブロパン) 2 過成塩 0.208% を溶解した混合液を加え、直ちに内径約 1.0 mm を有する円筒上反応器に底部延展させる。（反応面は予め 7.0 度に保つて置く）数秒後混合が開始され、約 1 分以内で完結し、混合熱で発熱した乾燥ポリマーとして得られ、これを破碎して粉末状とした。

## 実施例-1

攪拌機、直流冷却器、風扇、空気ガス導入管を付設した容積 1.00 L の四つロ丸底フラスコに比較例-1 と同処方で得た乾燥ポリマー 2.0% を加えた。次いで、ビニルトリメトキシラン 0.1% をシクロヘキサン 3.0% に溶解せしめた混合液を添加してスクリーとし、搅拌下、水 4.5% 中に 30

比較例-3 と同処方で得た乾燥ポリマーを用いた以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-6

比較例-1 と同処方で得た乾燥ポリマーを用いた以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-7

比較例-1 と同処方で得た乾燥ポリマーを用い、ビニルトリメトキシランを 0.2% とし、ジラクリン酸ジエチル鈴は添加しない以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-8

比較例-2 と同処方で得た乾燥ポリマーを用い、ビニルトリメトキシランを 0.2% とし、ジラクリン酸ジエチル鈴は添加しない以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-9

比較例-1 と同処方で得た混合液から水を 18.5% 削出した後、その中にビニルトリメトキシラン

0.05% の過酸化水素 0.05% を溶かした混合液及びシクロヘキサン 5.0% 中にジラクリン酸ジエチル鈴 0.05% を溶解した混合液をそれぞれ添加し、充分混合下、5.0 分処理した。その結果容器中にて 7.0 度迄昇温せしめ、同温度で 3 時間処理した。処理後ローテリーエバポレーターにて減圧乾燥し、更に搅拌下研碎を行つて乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-2

比較例-2 と同処方で得た乾燥ポリマーを用いた以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-3

比較例-3 と同処方で得た乾燥ポリマーを用いた以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-4

比較例-4 と同処方で得た乾燥ポリマーを用いた以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-5

シ 0.8%、3.0% 過酸化水素 0.3%、ジラクリン酸ジエチル鈴を 0.8% をそれぞれ添加し、充分混合した後、7.0 度にて 4 時間搅拌下反応処理せしめた。処理後減圧にし、蒸発乾固して乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-10

比較例-2 と同処方で得た混合液から水を 3.2% 削出した後、その中にビニルトリメトキシラン 0.25%、3.0% 過酸化水素 0.05%、ジラクリン酸ジエチル鈴を 0.3% をそれぞれ添加し、充分に混合した後、7.0 度にて 6 時間搅拌下反応処理した。処理後減圧にし、蒸発乾固して乾燥ポリマーを得た。

## 実施例-11

比較例-1 と同処方で得た乾燥ポリマーを用い、シランカツプリング剤として「-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン」を用いた以外は、実施例-1 と同処方で乾燥ポリマーを得た。

## 第 1 表

比較例/ 実施例番	純水吸水能 (g/g樹)	食塩吸水能 (g/g樹)	吸水速度 (g/g樹)			*まきこ* 残量 <sup>1</sup>	吸水ゲル強度 <sup>2</sup>
			1 分	3 分	5 分		
比較例-1	1831.0	167.0	26.5	44.8	49.7	あり	×
実-2	450.0	62.0	10.2	16.3	20.6	あり	△
実-3	983.4	92.6	16.7	27.2	30.8	あり	×～△
実-4	360.8	58.0	15.0	18.0	18.8	あり	△～○
実-5	523.5	50.9	8.5	14.5	18.5	ややあり	●～●
実-6	512.8	75.0	15.5	19.8	21.0	あり	×
実施例-1	795.0	90.5	78.8	83.0	85.5	なし	○
実-2	976.5	69.8	54.8	58.5	57.0	なし	●～●
実-3	689.3	85.5	76.5	82.8	83.8	なし	○～●
実-4	302.1	53.2	25.8	35.8	49.5	なし	●
実-5	456.2	50.0	24.8	29.5	32.8	なし	●
実-6	421.6	59.0	56.8	57.5	58.0	なし	●
実-7	1245.8	105.3	78.1	85.8	92.3	なし	○
実-8	423.0	61.0	55.8	57.2	58.5	なし	●
実-9	896.2	92.2	89.5	80.2	85.6	なし	○
実-10	388.2	80.5	51.0	68.5	67.5	なし	●
実-11	986.2	101.3	89.0	95.5	98.8	なし	○

\*1) ポリマー 0.5 g をシナーレーにとり、20cc の食塩水をピペットで滴下し、そのときのまきこ残量の発生の有無を肉眼で調べ判定。

\*2) ポリマーに食塩の 200 倍量の純水を加えて吸水せしめ、得られた吸水ゲルの弾力性を指で押えることによつて吸水ゲルの強度を調べて、下記の基準にしたがつて評価した。

×:弱い    △:やや弱い    ○:普通(基準)    ●:やや強い    ◎:強い